

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008396960 **Image available**

WPI Acc No: 1990-283961/199038

XRAM Acc No: C90-122568

XRPX Acc No: N90-218972

New electro-luminescent element - with organic electroluminescent material and fluorescent material

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK)

Inventor: HOSOKAWA C; KUSUMOTO T; TOKAILIN H; KUSUMOTO K; KUSOMOTO T

Number of Countries: 011 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 387715	A	19900919	EP 90104505	A	19900309	199038 B
JP 3033183	A	19910213	JP 9013712	A	19900125	199113
JP 3152897	A	19910628	JP 89289907	A	19891109	199132
US 5126214	A	19920630	US 90488702	A	19900305	199229
EP 387715	B1	19960214	EP 90104505	A	19900309	199611
DE 69025348	E	19960328	DE 625348	A	19900309	199618
			EP 90104505	A	19900309	
JP 2790353	B2	19980827	JP 9013712	A	19900125	199839

Priority Applications (No Type Date): JP 89289907 A 19891109; JP 8960665 A 19890315; JP 9013712 A 19900125

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; A3...9129; DE 2938132; DE 3408028; EP 281381; EP 319881; JP 1254791; NoSR.Pub; JP 1254791

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 387715	A		33		
-----------	---	--	----	--	--

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE

US 5126214	A		28	H01J-001/62	
------------	---	--	----	-------------	--

EP 387715	B1 E		30	C09K-011/06	
-----------	------	--	----	-------------	--

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB IT LI NL SE

DE 69025348	E			C09K-011/06	Based on patent EP 387715
-------------	---	--	--	-------------	---------------------------

JP 2790353	B2		12	C09K-011/06	Previous Publ. patent JP 3033183
------------	----	--	----	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): EP 387715 A

Element comprises an organic electroluminescent material (ELM), pref. emitting near UV and/or blue light and a fluorescent material (FM) or materials which absorb(s) light emitted by the ELM and emits visible light.

The element comprises an assembly contg. ELM laminated to an assembly contg. FM. The ELM assembly is horizontally in line with the fluorescent FM assembly. The ELM is of formula (I) or (II). In formulae R1 to R10 = same or different H, 1-6C alkyl or alkoxy, OH, CO, NH2, CN etc. R1 is R10 may form opt. substd. satd. 5 or 6 membered rings. n = integer 2 to 5. The ELM comprises (I) or (II) sandwiched between 2

electrodes, at least one being transparent or semi-transparent. The element also has a hole-injection layer. The FM(s) is/are a stilbene, coumarine, cyanine, pyridene, xanthene or oxadine dye.

ADVANTAGE - The element emits visible light and can be constructed so as to emit white light. (33pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: NEW; ELECTRO; LUMINESCENT; ELEMENT; ORGANIC;
ELECTROLUMINESCENT; MATERIAL; FLUORESCENT; MATERIAL

Derwent Class: E14; E24; L03; U14

International Patent Class (Main): C09K-011/06; H01J-001/62

International Patent Class (Additional): H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03489997 **Image available**

ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

PUB. NO.: 03-152897 [JP 3152897 A]

PUBLISHED: June 28, 1991 (19910628)

INVENTOR(s): SHOJI HIROSHI

 KUSUMOTO TADASHI

 HOSOKAWA CHISHIO

APPLICANT(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD [330172] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 01-289907 [JP 89289907]

FILED: November 09, 1989 (19891109)

INTL CLASS: [5] H05B-033/14; C09K-011/06

JAPIO CLASS: 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications); 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other)

JOURNAL: Section: E, Section No. 1116, Vol. 15, No. 383, Pg. 11, September 27, 1991 (19910927)

ABSTRACT

PURPOSE: To easily manufacture an EL element employable as blue or red and white luminous elements at a low cost by combining an organic electroluminescence(EL) material and a wavelength convertible phosphor material.

CONSTITUTION: As luminous materials, a compound represented by a formula I for obtaining violet excitation light from an ultraviolet region, and a compound represented by formulae II or III for obtaining a blue or blue-green excitation light are used. A luminous layer including these luminous materials are formed in order in an anode, a hole injection transportation layer, a luminous layer, an electron injection transportation layer and a cathode (the transportation layers may be omitted), obtaining an organic EL material. A phosphor material is a film capable of absorbing light emitted from the luminous layer and converting a wavelength, and with stilbene or coumalin pigment having a strong phosphor in a solid state dispersed into adhesive resin. The luminous material and phosphor material are laminated or laid in parallel on a transparent support board, or one of the materials is dispersed inside, thus obtaining an element.

?

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

9464711

Basic Patent (No,Kind,Date): EP 387715 A2 19900919 <No. of Patents: 010>

ELECTROLUMINESCENT ELEMENT (English; French; German)

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO (JP)

Author (Inventor): TOKAILIN HIROSHI C O IDEMITSU (JP); HOSOKAWA CHISHIO C O

IDEMITSU (JP); KUSUMOTO TADASHI C O IDEMITSU (JP)

Designated States : (National) BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; NL; SE

IPC: *H05B-033/14; C09K-011/06

Derwent WPI Acc No: C 90-283961

Language of Document: English

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
DE 69025348	C0	19960328	DE 69025348	A	19900309	
DE 69025348	T2	19960613	DE 69025348	A	19900309	
EP 387715	A2	19900919	EP 90104505	A	19900309	(BASIC)
EP 387715	A3	19910717	EP 90104505	A	19900309	
EP 387715	B1	19960214	EP 90104505	A	19900309	
JP 3033183	A2	19910213	JP 9013712	A	19900125	
JP 3152897	A2	19910628	JP 89289907	A	19891109	
JP 2790353	B2	19980827	JP 9013712	A	19900125	
JP 2795932	B2	19980910	JP 89289907	A	19891109	
US 5126214	A	19920630	US 488702	A	19900305	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 8960665 A 19890315

JP 89289907 A 19891109

JP 8960665 A1 19890315

ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Patent number:	JP3152897
Publication date:	1991-06-28
Inventor:	SHOJI HIROSHI; others: 02
Applicant:	IDEMITSU KOSAN CO LTD
Classification:	
- international:	H05B33/14; C09K11/06
- european:	
Application number:	JP19890289907 19891109

Priority number(s):

Abstract of JP3152897

PURPOSE:To easily manufacture an EL element employable as blue or red and white luminous elements at a low cost by combining an organic electroluminescence(EL) material and a wavelength convertible phosphor material.

CONSTITUTION:As luminous materials, a compound represented by a formula I for obtaining violet excitation light from an ultraviolet region, and a compound represented by formulae II or III for obtaining a blue or blue-green excitation light are used. A luminous layer including these luminous materials are formed in order in an anode, a hole injection transportation layer, a luminous layer, an electron injection transportation layer and a cathode (the transportation layers may be omitted), obtaining an organic EL material. A phosphor material is a film capable of absorbing light emitted from the luminous layer and converting a wavelength, and with stilbene or coumalin pigment having a strong phosphor in a solid state dispersed into adhesive resin. The luminous material and phosphor material are laminated or laid in parallel on a transparent support board, or one of the materials is dispersed inside, thus obtaining an element.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-152897

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月28日

H 05 B 33/14
C 08 K 11/05Z 6649-3K
7043-4H

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全16頁)

⑭ 発明の名称 エレクトロルミネッセンス素子

⑮ 特 願 平1-289307

⑯ 出 願 平1(1989)11月9日

⑰ 発 明 者 東 海 林 弘 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
 ⑱ 発 明 者 楠 本 正 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
 ⑲ 発 明 者 細 川 地 潮 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内
 ⑳ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

明 細 書

1. 発明の名称

エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

(1) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び該エレクトロルミネッセンス材料の発光を吸収し可視光の蛍光を発光する蛍光材料部を有するエレクトロルミネッセンス素子。

(2) 有機エレクトロルミネッセンス材料部が近紫外発光をするものであり、蛍光材料部がその発光を吸収し青色から赤色までの可視光を発光するものである請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(3) 有機エレクトロルミネッセンス材料部が青色発光をするものであり、蛍光材料部がその発光を吸収し青緑色から赤色までの可視光を発光するものである請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(4) 有機エレクトロルミネッセンス材料部が近紫外あるいは青色発光をするものであり、蛍光材

料部がその発光を吸収し可視光を発光するものである請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(5) 蛍光材料部が複数の蛍光材料からなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(6) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び蛍光材料部を積層してなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(7) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び蛍光材料部を並列に積層してなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは比較的安価で容易に作製でき、波長範囲が広く青色から赤色までの可視光が得られるエレクトロルミネッセンス素子に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

エレクトロルミネッセンス素子(以下EL素子という)は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため耐衝撃性に優れるという

特開平 3-152897(2)

特徴を有しており、現在、熱燐、有機化合物を発光層に用いた様々なEL素子が提案され、実用化が試みられている。また、電場発光とそれを励起光として用いる蛍光材料とを併用した構成の発光素子が提案されており、下記の如き技術が開発されている。

例えば、特開昭60-25195号公報、同60-170194号公報、同61-51796号公報には、青緑色に発光する無機EL材料(例えば $ZnS:CaCl_2$ 、 $ZnS:CaMn$ 等)とローダミン系の蛍光色素との混合物を発光層として用い、白色発光を得るEL素子が提案されている。これらの提案によると、EL材料と蛍光色素を混合しているため、変換光を発生する蛍光材料の交換が容易にできないという問題がある。また常に励起光としての青緑色のEL発光が混ざること、色が白色化し、色変換素子としては不適当である。また、色度的に純粋な白色が得られない等の問題がある。

また特開昭60-220597号公報には、交

流電界を印加してピーク波長460~520nmの範囲で発光する電界発光素子(例えば $ZnS:CaCl_2$ 系の無機EL材料)とピーク波長590~610nmの範囲で発光する蛍光変換素子(具体的にクマリン、ローダミン系化合物)とを併用したものが提案されている。この提案では、両者を混合して単一の発光層とするもの、両者を積層して、励起層間に介在されるもの、あるいは全くEL素子構成の外側に蛍光変換体を積層したもの、の三種類について言及している。しかし、この技術では、EL素子として交流電界印加型の無機材料を用いており、波長範囲が限定されているため発光色を多彩に変化させることができなかった。さらに欧州特許公開0281381号公報によれば、8-ヒドロキシキノリンなどの有機EL材料をホスト物質(host material)と、クマリン系化合物等の蛍光変換材料をゲスト物質(guest material)として、両者から形成された発光層を正孔注入層の上に積層する構成である。有機EL材料から成る発光層に微量(1モル%以下程度)の

- 3 -

蛍光材料をドーピングすることにより赤から緑色にかけての高輝度発光を得ている。この発明では、波長変換層もただ単にホストの発光をゲストが吸収し発光すると言うものでなく、ホスト物質からゲスト物質へのエネルギー移動の結果(J. Appl. Phys. 65, 3610(1989))である。この機構によると確かに高い発光効率が得られているが、ホスト物質の発光波長が緑色のため、得られる発光波長は赤色から緑色の長波長光に限られている。また、ゲスト物質をホスト物質中へ強く吸着ドーピングしなければならないので、発光層作製がむずかしく、またゲスト物質を交換することが困難なため、変換色を容易に変えられないという欠点がある。また、エネルギー移動を用いるためホストとゲストは密着している(ホスト中にゲストを分散する)必要があるなどの問題があった。

また、特開昭57-51781号公報(特公昭64-75355号公報)では、有機EL素子において発光層が2つの発光体を有し、その第二発光体が第一発光体から放射される光の波長を変化

- 4 -

させることが可能なものが提案されている。

具体的に開示された例によれば、第一発光体としては、テトラフェニルブタジエンのポリスチレン分岐型、第二発光体としては、ペリレン系化合物の誘導体を用いている。第一発光体だけでは、ピーク波長467nmの青色発光であるが、これに第二発光体を付与することにより、発光波長がピーク810nmの近赤外光へシフトさせている。しかし、変換光が可視光でなく、また第二発光体は第一発光体からの励起状態のエネルギー移動により発光している。したがって、第一及び第二発光体の膜厚を1000Å程度と薄くして第二発光体を密着させることが必要である。さらに、蛍光材料等を交換し発光色を変えることが不可能である等の問題があった。

(問題を解決するための手段)

そこで、本発明者らは、上記の従来の技術の問題点を解決し、また青色ないし赤色の発光を得、さらに白色発光素子として使用できるEL素子を開発すべく鋭意研究を続けた。その結果、有機EL

- 5 -

-616-

- 6 -

特開平 3-152897(3)

し材料と波長変換発光材料を組み合わせることに
よって、上記目的が達成できることを見出した。
本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち、本発明は有機エレクトロルミネッセ
ンス材料部(以下、有機EL材料部と記す)及び無
機エレクトロルミネッセンス材料の発光を吸収し可
視光の発光を発光する発光材料部を有するエレクト
ロルミネッセンス素子(EL素子)を提供するも
のである。

本発明において、有機EL材料部は励起光を発
光するもの、即ち発光材料を包む層(発光層)を有
するものであれば、形態については特に制限はな
い。本発明では紫外～青色の短波長発光が可能
な有機EL素子を励起光源として用いるため、短
波長の無機EL素子(青緑色より短波長発光)と異な
り波長変換発光材料の選択幅が広がり、より多
くの波長変換光を得ることが可能となる。

本発明の有機EL材料部における発光材料は、
有機化合物であり、具体的には所望する色調によ
り次のような化合物が挙げられる。

(1) 紫外域から紫色の励起光を得る場合

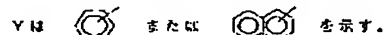
下記の一様式(1)で表される化合物が挙げられ
る。



一般式(1)において



ここでnは2、3、4あるいは5である。また、



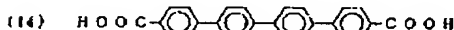
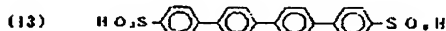
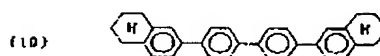
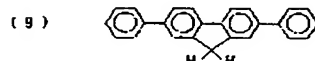
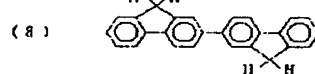
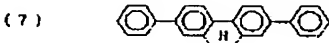
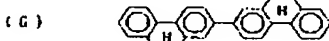
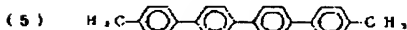
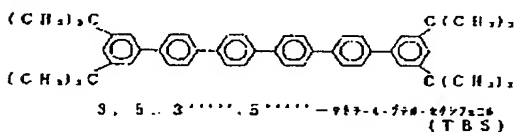
上記化合物のフェニル基、フニレン基、ナフ
チル基は炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ
基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミ
ノ基、ジメチルアミノ基あるいはジフェニルアミ
ノ基等が末端または複数置換したものであっても
よい。また、これらは互いに結合し、飽和5員環、
6員環を形成してもよい。また、フェニル基、フ
ニレン基、ナフチル基はパラ位で結合したもの
が、結合性が良く平滑な異性体の形成のために好

- 7 -

ましい。具体的には以下の化合物である。



(4)

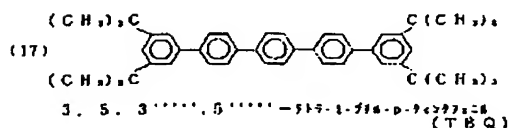
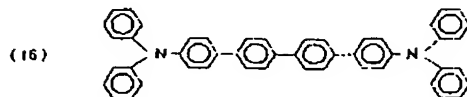
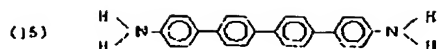


- 9 -

-617-

- 10 -

特開平 3-152897(4)

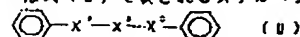


時に、パークエーターフェニル誘導体、パークインクフェニル誘導体が好ましい。

(2) 青色あるいは青緑色の融起光を得る場合

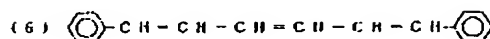
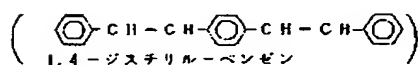
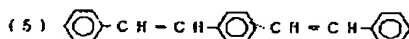
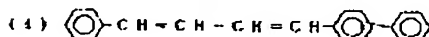
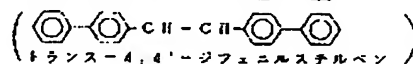
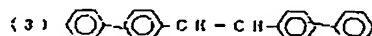
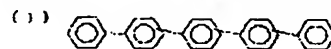
以下のスチルベン系化合物及びクマリン系化合物が挙げられる。また欧州特許公開0281301号公報に示される化合物等を用いてもよい。

(フ) 一般式 (Ⅱ) で表されるスチルベン系化合物。



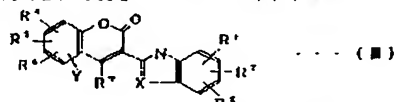
(式中 X^1, X^2, X^3 は、 $-C=C-$ あるいは $\text{C} \equiv \text{C}$ を示す.)

具体的には、以下の化合物が挙げられる。



フェニレン基はオルト位、メタ位、パラ位のいずれで結合してもよいが、一般には、結晶性が向上するためにはパラ位で結合したものが好ましい。

(イ) 一般式(Ⅱ)で表されるクマリン系化合物



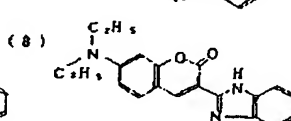
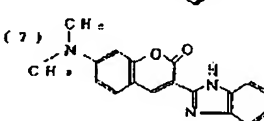
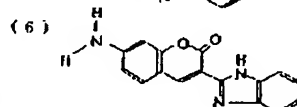
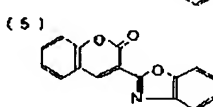
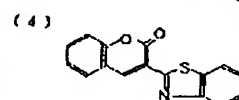
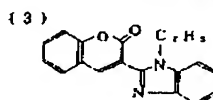
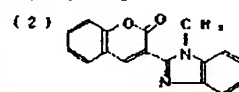
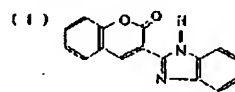
(式中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ は各々に水素原子または炭素数 1~4 のアルキル基、 R^7 は水素原子、炭素数 1~4 のアルキル基またはフェニル基を示し、 X は $-S-$, $-N-$, $-N=$ を示し、

水素原子または $-N \begin{matrix} R' \\ \diagup \\ R'' \end{matrix}$ を示す。

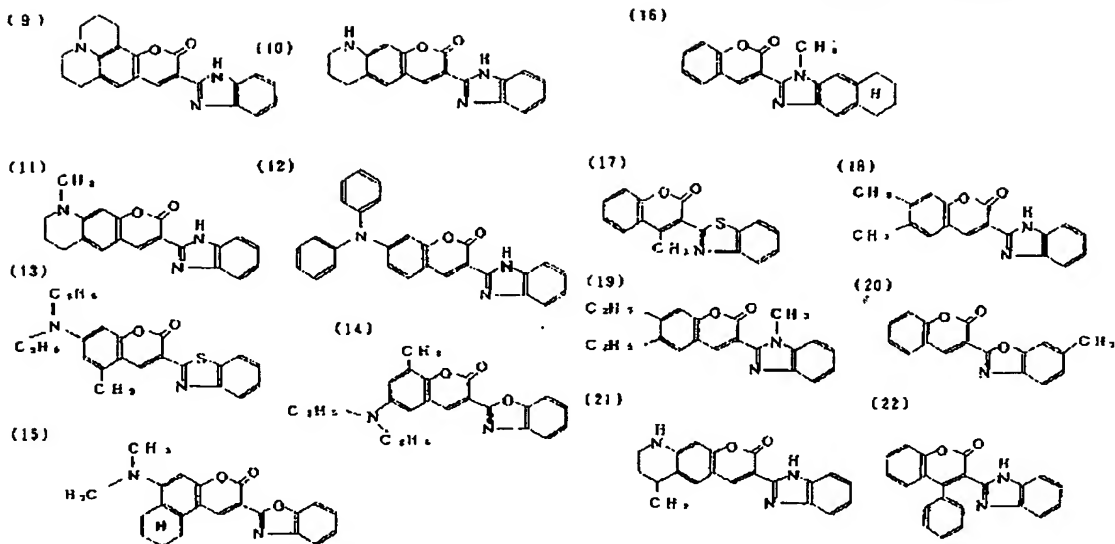
R^1, R^2 は各々水素原子, メチル基, エチル基,

あるいはフェニル基であり、 R^1, R^2, R^3 と R^4 、 R^1 は互いに結合し、飽和6員環を形成してもよい。さらに R^1, R^2, R^3 は互いに結合し、飽和6員環を形成してもよい。)

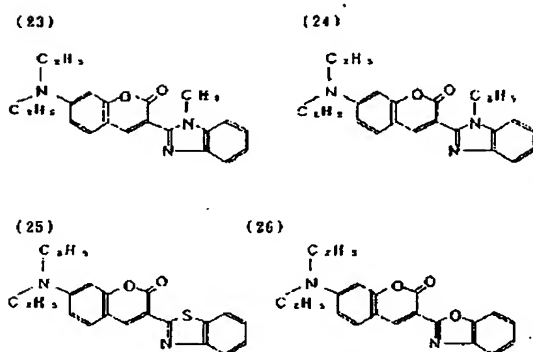
具体的には以下の化合物が挙げられる。



特開平 3-152897(5)



- 15 -



本発明のEし素子において、上記有機Eし材料部は、上記の発光材料を含む発光層を有する構造であればよい。その膜厚は、特に制限はなく適宜状況に応じて選定すればよいが、通常は5nm～5μm程度とすればよい。また、本発明の有機Eし材料部の構成は各様の態様があるが、基本的には二つの電極(陽極と陰極)に間に、上記発光層を挟持した構造として、これに必要に応じて他層を

- 17 -

- 16 -

介在させればよい。具体的には、(i)陽極/発光層/陰極、(ii)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極、(iii)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極などの構成がある。なお、これらのEし材料部は、支持基板上に形成することが好ましい。また、各種のフィルター層を設けることもできる。

本発明のEし材料部における発光層は、以下の三つの機能を併せ持つものである。即ち、①注入機能

電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる機能

②移送機能

注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

③発光機能

電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

但し、正孔の注入されやすさと電子の注入され

- 619 -

- 18 -

特開平 3-152897(6)

やすきに違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表わされる輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

上記の発光材料(発光層)は電子、正孔の輸送能をもつていて、さらに固体状態の発光性が強いので、再結合時に形成された上記化合物、その合金または結晶等の励起状態を光に変換する能力が大きい。

本発明のEL素子において使用できる基板は、透明性を有するものが好ましく、一般にガラス、透明プラスチック、石英等が充當される。また、電極(陽極、陰極)としては、金、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、銅、銀などの金属、これらの合金、混合物、特開昭63-295695号公報に開示されている合金または混合物電極、インジウムチンオキサイド(酸化インジウムと酸化チンの混合物:ITO)、 SnO_2 、 ZnO 等の透明電極等が挙げられる。これらの中で素子の駆動電圧を低くできるため、特開昭63-295695

号公報に開示されている合金または混合物電極、ITO、 SnO_2 、 ZnO 等の透明電極等が好ましい。なお陽極には、仕事関数の大きい金属または電気伝導性化合物が好適であり、また陰極には、仕事関数の小さい金属または電気伝導性化合物が好適である。これらの電極は、少なくとも一方が透明あるいは半透明であると、発光を透過し取り出す効率が良いため好ましい。

前述した(1)陽極/発光層/陰極よりなる構成の有機EL材料部(EL素子部)を作成するには、例えば次の如き手順にしたがえばよい。即ち、まず、基板上に電極を蒸着もしくはスパッタ法にて形成する。この際、膜状の電極の膜厚は、一般に10nm~1μm、特に200nm以下が、発光の透過率を高める上で好ましい。次に、この電極の上に発光材料を、薄膜状に形成して発光層とする。発光材料の薄膜化方法は、スピンコート、キャスト、蒸着法等があるが、均一な膜が得やすいこと、及びピンホールが生成しないことから、とりわけ蒸着法が好ましい。発光材料の薄膜化に際して蒸

- 19 -

着法を採用する場合、その蒸着の条件は使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする分子構造、合金構造等により異なり、特に定めることは出来ないが、例えばボート加熱温度50~400℃、真空度 10^{-2} ~ 10^{-4} Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~+300℃の範囲で膜厚5nm~5μmとなるように設定すればよい。特にボート加熱温度は化合物が分解しない温度にすることが好ましい。この薄膜形成後、対向電極を蒸着法やスパッタ法にて膜厚50~200nmで形成すれば、EL素子として作用する有機EL材料部が作製される。

また、(2)陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極の構成の有機EL材料部を作製するには、まず電極を上記(1)のEL材料部と同様に形成し、その後、正孔注入材料(正孔伝導化合物)を電極上に蒸着して薄膜化して正孔注入輸送層を形成する。この際の蒸着条件は、前記発光材料の薄膜形成の蒸着条件に準じればよい。その後は上記(1)のEL材料部を作成する場合と同様に、発光材料の薄膜形成及

- 21 -

- 20 -

び対向電極の形成を行えば、所望する上記(2)の構成の有機EL材料部が作製される。なお、この(2)の構成のEL素子において、正孔注入輸送層と発光層の作製順序を逆にし、電極/発光層/正孔注入輸送層/電極の順に作製することも可能である。

さらに、(3)陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極の構成の有機EL材料部を作製するには、まず電極を上記(1)のEL材料部と同様に形成し、その後、正孔注入輸送層を上記(2)のEL材料部と同様に形成し、その上から上記(1)のEL材料部を作製する場合と同様に、発光材料の薄膜を形成する。しかる後に、電子注入材料(電子伝導化合物)を蒸着法にて薄膜化することにより、発光層上に電子注入輸送層を形成し、最後に上記(1)のEL材料部を作製する場合と同様に、対向電極を形成すれば、目的とする上記(3)の構成のEL材料部が作成される。ここで、正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層の順序を、電子注入輸送層/発光層/正孔注入輸送層に変えて、電極/電子注入輸送層/発光層/正孔注入輸送層/電

- 22 -

-620-

特開平 3-152897(7)

極の順に背置してもよい。

なお、本発明の正孔注入層では、正孔注入輸送層や電子注入輸送層は必ずしも必要ではないが、これらの層があると、発光性能が一段と向上する。ここで、正孔注入輸送層(正孔注入層)は、正孔伝送化合物(正孔注入材料)よりなり、隔壁より注入された正孔を、発光層に伝送する機能を果たす。この層を正孔注入層の隔壁と発光層間に挟むことにより低電圧でより多くの正孔が発光層に注入され、素子の輝度は向上する。

ここで用いられる正孔注入輸送層の正孔伝送化合物は、電場を与えられた二重の電極間に配置されて隔壁から正孔が注入された場合、正孔を適切に発光層へ伝送することができる化合物である。正孔注入輸送層を隔壁と発光層との間に挟むことにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。さらに、隔壁や電子注入輸送層から発光層に注入された電子は、発光層と正孔層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上する。ここで好

ましい正孔伝送化合物は、 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ ボルト/cmの電場を与えられた電極間に電が配置された場合、少なくとも 10^{-4} cm²/ボルト・秒の正孔移動度をもつ。従って好ましい例としては、発光材料において正孔の電荷輸送材として用いられている各種化合物があげられる。

このような電荷輸送材として以下のような例があげられる。

- ①米国特許第3112197号明細書等に記載されているトリアゾール誘導体、
- ②米国特許第3189447号明細書等に記載されているオキサジアゾール誘導体、
- ③特公昭37-16096号公報等に記載されているイミダゾール誘導体、
- ④米国特許第3615402号、同3820989号、同3542544号明細書や特公昭45-555号、同51-10983号公報さらには特開昭51-93224号、同56-17105号、同56-4148号、同56-108667号、同55-156953号、同56-36656号

- 23 -

公報等に記載されているポリアリールアルカン誘導体、

- ⑤米国特許第3180729号、同4278746号明細書や特開昭55-88064号、同55-88365号、同49-105637号、同55-51086号、同56-80051号、同56-88141号、同57-45545号、同54-112637号、同55-74546号公報等に記載されているピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、
- ⑥米国特許第3615404号明細書や特公昭51-10105号、同46-3712号、同47-25336号公報さらには特開昭54-53435号、同54-110536号、同54-110925号公報等に記載されているフェニレンジアミン誘導体、
- ⑦米国特許第3567450号、同3180703号、同3240597号、同3658520号、同4232103号、同4175961号、同4012376号明細書や特公昭49-35702

- 25 -

- 24 -

号、同39-27577号公報さらには特開昭55-144250号、同56-119132号、同56-22437号公報、西独特許第1110519号明細書等に記載されているアリールアミン誘導体、

- ⑧米国特許第3526501号明細書等に記載されているアミノ置換カルコン誘導体、
- ⑨米国特許第3257203号明細書等に記載されているオキサゾール誘導体、
- ⑩特開昭56-46234号公報等に記載されているスチリルアントラセン誘導体、
- ⑪特開昭54-110837号公報等に記載されている
- ⑫特開昭54-110837号公報等に記載されているフルオレン誘導体、
- ⑬米国特許第3717462号明細書や特開昭54-59143号、同55-52063号、同55-52064号、同55-46760号、同55-85495号、同57-11350号、同57-146749号公報等に記載されていると

- 26 -

- 621 -

ドラゾン誘導体、

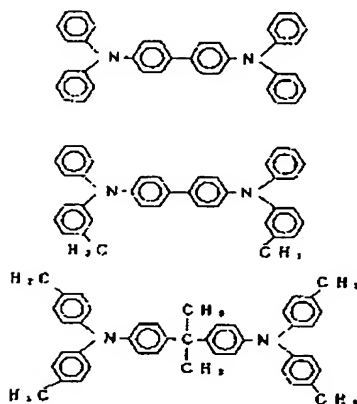
④特開昭61-210363号、同61-228451号、同61-14642号、同61-72255号、同62-47645号、同62-36674号、同62-10652号、同62-30255号、同60-93445号、同60-94462号、同60-174749号、同60-175052号公報等に記載されているステルベン誘導体などを列挙することができる。

さらに特に好ましい例としては、特開昭63-295695号公報に開示されているホール輸送層としての化合物(芳香族三級アミン)や正孔注入層としての化合物(ポルフィリン化合物)をあげることができる。

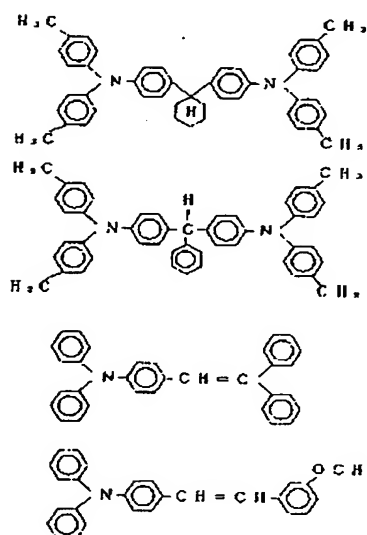
さらに特に正孔伝達化合物として好ましい例は、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公

特開平 3-152897(8)

報、同61-98353号公報及び米国 許第 4127412号明細書等に開示されているものである。それらの例を示せば次の如くである。

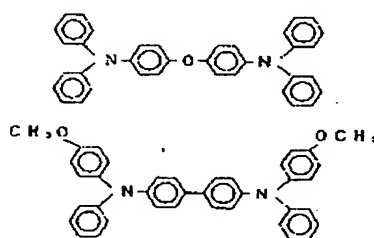


- 27 -



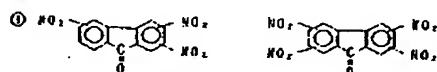
- 29 -

- 28 -



これらの正孔伝達化合物から正孔注入輸送層を形成するが、この正孔注入層は一層からなってもよく、あるいは上記一層と別種の化合物を用いた正孔注入輸送層を積層してもよい。

一方、電子注入輸送層(電子注入層)は電子を伝達する化合物よりなる。電子注入輸送層を形成する電子伝達化合物(電子注入材料)の好ましい例には、



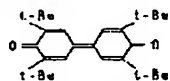
などのニトロ置換フルオレン誘導体、

- 30 -

-622-

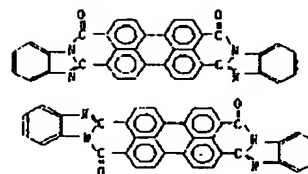
特開平 3-152897(9)

これらの正孔伝導化合物から正孔注入輸送層を形成するが、この正孔注入層は一般からなっても
 ②特開昭57-143259号、同58-55450号、同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、③ Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3 (1988), p.681等に記載されている



などのジフェニルケノン誘導体、

④ などのテオピランジオキソド誘導体、⑤ J. J. Appl. Phys., 27, 1269 (1988)等に記載されている



で表わされる化合物、

⑥特開昭60-58657号、同61-143764号、同61-148159号公報等に記載されているフレオレニリデンメタン誘導体、⑦特開昭61-225151号、同61-233750号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体及びアントロン誘導体などをあげることができる。

以上の構成よりなる本発明の有電圧材料部は、直流を加える場合、陽極を＋、陰極を－の極性として、電圧5～40Vを印加すれば発光する。逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光しな

- 31 -

い。また、交流や任意のパルス電圧を印加することでも、この場合陽極に＋、陰極に－のバイアスの状態のときのみ発光する。

本発明における有電圧材料部は上記のようにして得られる。

次いで本発明における蛍光材料部は、上記の有電圧材料部に存在する発光層からの発光を吸収して、波長変換できる発光色素を含有するものであるべき。

ここで、発光色素としては市販のレーザー色素等が好ましいが、固体状態(結晶中での分岐状態も含む)で強い発光性を有するものであれば、特に制限はない。

具体的には紫外光から青色に変化する色素としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、トランス-4,4'-ジフェニルスチルベン等のスチルベン系色素、7-ヒドロキシ-4-メチルフラビン等のフラビン系色素が挙げられる。

また、青色の発光を励起光として緑色に変換する場合は、2,3,5,6-THF, 4H-テト

ラヒドロ-8-トリフルロメチルキノリジノ(9,9a,1-8b)フラビン(フラビン153)等のフラビン色素が挙げられる。

青色から緑色にかけての波長の励起光を吸収し、緑色から赤色にかけての色へ変換する色素としては4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチルリル)-4H-ピラン(DCM)等のシアニン系色素、1-エチル-2-(4-(p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル)-ピリジウム-パーコラレイト(ピリジン1)等のピリジン系色素、ローダミンB、ローダミン6G等のキサンテン系色素、他にオキサジン系が挙げられる。

この蛍光材料部は、上述に例示するような発光色素を導着あるいはスパッタリング法で製膜された膜、適当な樹脂を結着性樹脂としてその中に分散させた膜等いずれの形態であってもよい。また有電圧材料部の電極間に蛍光材料部を存在させる場合は、蒸着法、スピンコート法などで製膜してもよい。膜厚は発光を十分に吸収し、並

- 32 -

- 33 -

- 623 -

- 34 -

特開平 3-152897(10)

光を発生する機能を妨げるものでなければ制限はなく、通常蛍光色素により若干異なるが100nm～5μm程度が適当である。

ここで適当な樹脂を結着性樹脂としてその中に分散させた膜、すなわち樹脂分散型の場合、蛍光色素の分散濃度は、蛍光の濃度蛍光を越えることなく、かつ励起光を充分吸収できる範囲であれば良い。蛍光色素の種類によるが、使用する結合樹脂に対して $10^{-4} \sim 10^{-2}$ モル/l程度が適当である。

また、膜厚を調整することで、有機EL材料部の発光層から発光される励起光の透過強度を変化させることができる。膜厚を薄くすると蛍光材料部を通して見た光は、EL励起光の透過成分と蛍光成分が度々り白色光に近いものになる。膜厚を適当に調整すれば色度的に完全な白色光を得ることも可能である。

一方、膜厚を厚くするとEL透過成分が少なくなり、蛍光成分のみの光を得ることが可能となる。

以上のようにして、本発明の蛍光材料部を得る

ことができる。

本発明のEL素子は、上述の励起光を発光する有機EL材料部及び蛍光を発光する蛍光材料部からなるものである。その構成は有機EL材料部で発光した励起光が吸収されず、効率的に蛍光材料部に吸収され、かつ蛍光材料部が発光した励起光が吸収されず、外部へ取り出せる構成である必要がある。そのためには、蛍光材料部は有機EL材料部の両電極間内部以外に存在させなければならない。具体的に例示すると次の如くである。

①蛍光材料部を有機EL材料部の透明電極あるいは半透明電極上に積層する。例えば、波長変換蛍光材料部/透明あるいは半透明電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極/支持基板、あるいは電極/発光層及び正孔、電子注入層/透明あるいは半透明電極/波長変換蛍光材料部/透明支持基板の構成のEL素子が挙げられる。

②蛍光材料部を有機EL材料部と並列に積層する。例えば、電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極の構成の有機EL材料部の側に波長変換蛍光材

- 35 -

料部を置き、この両方を支持基板に存在させた素子が挙げられる。

③蛍光材料部は有機EL材料部の透明支持基板内に分散、あるいは透明支持基板上に積層させる。例えば、電極/発光層及び正孔、正孔注入層/透明あるいは半透明電極/波長変換蛍光材料部が分散された支持基板、あるいは波長変換蛍光材料部/透明支持基板/透明あるいは半透明電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極の構成のEL素子が挙げられる。

④蛍光材料部は有機EL材料部の透明あるいは半透明電極内に、導電率、電子あるいは正孔の注入効率等を著しく低下させない範囲で分散させる。例えば、波長変換蛍光材料部が分散された透明あるいは半透明電極/発光層及び正孔、電子注入層/電極/支持基板、あるいは電極/発光層及び正孔、電子注入層/波長変換蛍光材料部が分散された透明あるいは半透明電極/透明支持基板の構成のEL素子が挙げられる。なお、①および②の構成では蛍光材料部を容易に変換することができる

ものである。

以上の如く本発明のEL素子の構成の態様が挙げられるが、これらの構成に特に制限されるものではない。

本発明において、有機EL材料部の発光材料と蛍光材料部の蛍光材料の組合せを変化させることにより、得られる可視光の色調を変化させることができる。

(実施例)

次に本発明を実施例よりさらに詳しく説明する。
実施例1

(1) 有機EL材料部の製造

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上に1T-Oを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした(MOV製)。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術特製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の低圧加熱ポットにN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPDA)を200mgを入れ、また別の

- 37 -

- 624 -

- 38 -

特開平 3-152897(11)

モリブデン製ボートに1, 4-ビス(4-エチル
スチリル)ベンゼン(PESB)を200mg入れて
真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDA入りの前記ボートを215～
220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1～
0.3nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚
80nmの正孔注入層を形成させた。

この時の基板温度は室温であった。これを真空
槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、も
う一つのボートよりPESBを蒸着層として80
nm膜厚蒸着した。蒸着条件はボート温度が220
～225℃で蒸着速度は0.3～0.5nm/s。
基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記蒸着層の上に
ステンレススチール製のマスクを設置し、再び蒸
着ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ボートにマグネシ
ウムリボン1gを入れ、また異なるモリブデン製
の抵抗加熱ボートにインジウム500mg装荷した。
その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してか

ら、インジウムを0.03～0.08nm/sの蒸
着速度で、同時にもう一方のボートよりマグネシ
ウムを1.7～2.8nm/sの蒸着速度で蒸着し
始めた。

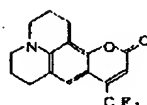
ボートの温度はインジウム、マグネシウムそれ
ぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件
でマグネシウムとインジウムの混合金属蒸着を蒸
着層の上に150nm膜厚蒸着し、対向電極とした。

この素子にそれぞれITO電極を陽極、マグネ
シウム：インジウム電極を陰極として直流15V
を印加すると、電流が100mA/cd程度流れ、
青色発光を得た。ピーク波長は分光測定より482
nmであった。発光輝度は250cd/m²であり、
明所で充分光っているのが確認できた。

以上により青色のELED発光源が作製できた。

(2) 波長変換発光材料部の製造

- 35 -



(クマリン153)

まず上記の構造のクマリン153を4mgとポリ
メチルメタクリレート(PMMA)1.2gをジク
ロメタン11gに溶解し、クマリン153が分
散されたPMMAのジクロメタン溶液を作製し
た。クマリンの分散濃度は対PMMA比 $1.3 \times$
 10^{-2} モル/モルであった。

次によく洗浄された25mm×75mm×1.1mmの
大きさのガラス基板の上にこの溶液を5μl滴下し、
前面に展開した。これを大気中に一昼夜放置し自
然乾燥した。

その後真空乾燥機で真空度0.1Torr、温度50
℃の条件で2時間乾燥し溶液のジクロメタンを
完全に除去した。その結果クマリン153が上記
濃度分散された膜厚80μmのPMMA薄膜がで
きた。

- 41 -

- 40 -

(3) ELED素子の発光測定

(1)で作製したPESBを発光層とするELED素
子は上述したように15V印加時、250cd/m²
の青色発光を得た。発光色は色度的にもCIE色度
座標が $x=0.14$ 、 $y=0.20$ でBlueであった。
次に(2)で作製したクマリン153分散膜をELED
素子のITO透明電極側に置き重ねて、クマリン
153分散膜を通して同じく15V印加時の発光
を観測した。緑色で200cd/m²の発光が観測さ
れた。発光色は色度的にもCIE色度座標が $x=$
 0.17 、 $y=0.43$ でGreenであった。

このように波長変換発光材料であるクマリン分
散膜を青いELED光の側に置くことにより容易に緑
色の発光が得られた。

実施例2

(1) 有機ELED材料部の製造

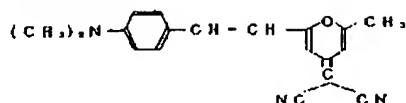
実施例1と同様にして製造した。

(2) 波長変換発光材料部の製造

- 42 -

-625-

(DCMの構造)



実施例1と同様の方法で上記の構造のDCM4とPMDA 1.2gをジクロロメタン1gに溶解し、DCMのPMDA分散膜を作製した。DCMの分散濃度は対PMDA比 1.3×10^{-2} モル/lであった。作製された分散膜の膜厚は80 μm であった。

(3) EL素子の発光測定

(1)で作製したPESBを発光層とするEL素子では上述の如く15V印加時、250 cd/m²の発光を得た。発光色のCIE色度座標は $x=0.14$, $y=0.20$ で青色であった。

次に(2)で作製したDCM分散膜をEL素子のITO透明電極側に置き重ねて、DCM分散膜を通して同じく15V印加時の発光を観測すると黄緑色で輝度約12 cd/m²が得られた。

- 43 -

は80 μm であった。

(3) EL素子の発光測定

(1)で作製したPESBを発光層とするEL素子では上述したように15V印加時、250 cd/m²の青色発光を得た。発光色は色度的にもCIE色度座標が $x=0.15$, $y=0.23$ でBlueであった。

次に(2)で作製したビリジン1分散膜をEL素子のITO透明電極側に置き重ねて、ビリジン1分散膜を通して同じく10V印加時の発光を観測すると白色で100 cd/m²という結果が得られた。

その時の発光色のスペクトルのCIE色度座標は $x=0.27$, $y=0.37$ で色度的にはWhiteであった。このようにある種の色素の分散膜を用いると適当な膜厚、分散濃度を選べばELの透過光と色素からの発光が重合った完全な白色の発光が容易に得られることがわかった。

実施例4

(1) 有機EL材料部の製造

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にIT

特開平 3-152897(12)

その時の発光色のスペクトルのCIE色度座標は $x=0.40$, $y=0.58$ で色度的にはYellow Greenであった。このように波長変換蛍光材料であるDCM分散膜を青いEL光の前に置くことにより容易に黄緑色の変換光が得られた。

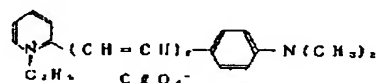
実施例3

(1) 有機EL材料部の製造

実施例1と同様にして製造した。

(2) 波長変換蛍光材料部の製造

(ビリジン1の構造)



実施例1と同様の方法で上記の構造のビリジン1を4gとPMDA 1.2gをジクロロメタン1gに溶解し、ビリジン1のPMDA分散膜を作製した。

ビリジン1の分散濃度は対PMDA比 1.0×10^{-2} モル/lであった。作製した分散膜の膜厚

- 44 -

0を蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの透明支持基板とした(MOVA製)。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の低圧加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(3-ノチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPDA)を200g入れ、また別のモリブデン製ポートにp-クォーターフェニル(PQP)を200g入れて真空度を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

その後TPDA入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度0.1~0.3 nm/sで透明支持基板上に蒸着して、膜厚80nmの正孔注入層を形成させた。

この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりPQPを発光層として80nmを蒸着させた。蒸着条件はポート温度が218℃で蒸着速度は0.3~0.5 nm/s、基板温度は室温であった。

- 45 -

- 626 -

- 46 -

特開平 3-152897(13)

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムポン1を入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにインジウム500mg装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを $0.03 \sim 0.08 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを $1.7 \sim 2.8 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で蒸着し始めた。

ポートの温度はインジウム、マグネシウムそれぞれ800℃、500℃程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm積層厚さし対向電極とした。

この素子11個にそれぞれITO電極を隔極、マグネシウム：インジウム電極を陰極として直流20Vを印加するとともに電流が25mA/cm程度流れ、近紫外線から可視光青色に及ぶ発光を得た。ピーク波長は分光測定より420nmであっ

た。発光強度はフォトダイオードの出力より0.2mW/cm程度であった。以上により近紫外線を発光するELED発光素子が作製できた。

(2) 改良発光素子材料部の製造

実施例1と同様樹膠分散型で作製した。用いた色素は1,4-ビス(2-メチルステリル)ベンゼン(OMSB)を用い、OMSB4mgとPMMA1.2gを1gのジクロロメタンに溶解し、OMSBのPMMA分散液を作製した。

OMSB分散液はPMMAに対して比 1.3×10^{-2} モル/lであった。その結果できた分散液は50μmであった。

(3) ELED素子の発光測定

(1)で作製したPQPを発光層とするELED素子は上述したように近紫外線を発光する(可視光でも発光)発光面となっている。

発光色は色度的にはCIE色度座標が $x=0.16$, $y=0.05$ でPerplish Blueであった。次に(2)で作製したOMSB分散液をELED素子のITO透明電極側に置き換えて、OMSB分散液を通して

- 47 -

20V印加時、青で明所可視の発光が得られた。その時の発光色はCIE色度座標が $x=0.14$, $y=0.19$ となり色度的にも青色であった。

このように改良発光材料であるOMSB分散液を近紫外線を含むELEDの層に覆くと、蛍光材料がELEDを吸収して青色の発光を発し、結果的には容易に青色の発光が得られることがわかった。

実施例5

(1) 有機ELED材料部の製造

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした(ROYA型)。この透明支持基板を市販の蒸着装置(日本真空技術製)の基板ホルダーに固定しモリブデン製の抵抗加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPDA)を200mg入れ、また別のモリブデン製ポートに1,4-ビス(2,2-ジプロトリルビニル)ベンゼン(DTVB)を200mg入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。

- 48 -

その後TPDA入りの前記ポートを215～220℃まで加熱し、TPDAを蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ で透明支持基板上に蒸着して、膜厚60nmの正孔注入層を製膜させた。

この時の基板温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層の上に、もう一つのポートよりDTVBを蒸着層として80nm積層蒸着した。蒸着条件はポート温度が237～238℃で蒸着速度は $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ 。基板温度は室温であった。

これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。

次にモリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン1を入れ、また別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにインジウム500mg装着した。

その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、インジウムを $0.09 \sim 0.08 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で、同時にもう一方のポートよりマグネシウムを $1.7 \sim 2.8 \text{ nm/s}$ の蒸着速度で蒸着し

- 49

- 627 -

- 50

特開平 3-152897(14)

始めた。

ボートの温度はインジウム、マグネシウムそれぞれ800で、500で程度であった。上記条件でマグネシウムとインジウムの混合金属電極を発光層の上に150nm膜厚蒸着し対向電極とした。

この素子のITO電極を陽極、マグネシウム：インジウム電極を陰極として両端15Vを印加すると、どれも電流が28mA/cd程度流れ、青色発光を得た。ピーク波長は分光測定より456nmであった。発光輝度は210cd/cdであり、明所で充分光っているのが確認できた。

以上により青色(色度的にはBlue Green)のEL発光素子が作製できた。

(2) 波長変換型発光材料の製造

実施例3で作製したビリジンのPMMA分散膜を5枚重ねることにより、厚さ400μmのビリジンPMMA分散膜を作製した。

ビリジンの分散濃度は、実施例3と同様に 1.0×10^{-4} モル/ℓとした。

(3) EL素子の発光測定

(1)で作製したPTVBを発光層とするEL素子は上述したように15V印加時、210cd/m²の青色発光を得た。発光色のCIE色度座標は $x = 0.15$ 、 $y = 0.28$ でBlue Greenであった。

次に(2)で作製したビリジン分散膜をP1素子のITO透明電極側に置き重ねて、ビリジン分散膜を通して19.5V印加時の発光を測定した。得られる光は明所可視オレンジ色であった。

この時のCIE座標は $x = 0.54$ 、 $y = 0.45$ でYellowish Orangeであった。

このように波長変換型発光材料であるビリジン分散膜の膜厚を厚くすることでELの透過成分を抑えて、得られる発光を発光が支配的なオレンジ色にできた。

実施例6及び7

実施例5(1)で作製した有機EL材料部のDTVと実施例1(2)で作製したクマリン153を用いて、発光測定を行った(実施例6)。さらに実施例5(1)で作製した有機EL材料部のDTVと

- 51 -

と実施例2(2)で作製したDCMを用いて、発光測定を行った(実施例7)。測定座標は実施例1と同様である。

結果を以下の表に示す。

	波長変換前	波長変換後
実施例6	Blue Green 210 cd/m ²	Green 170 cd/m ²
実施例7	Blue Green 210 cd/m ²	Yellow Green 100 cd/m ²

表中にはCIE色度座標における発光色及び発光輝度を示す。

波長変換前は、蛍光材料を置き重ねない状態のELのみの光であり、波長変換後は、蛍光材料を置き重ねた状態の発光を示す。

実施例8、9及び10

有機EL材料部の発光層として1、4ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン(PMSB)を用い、蛍光材料として実施例1(2)で作製したクマリン153を用いた場合(実施例8)、有機EL材料部の発光層として1、4ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン(PMSB)を用い、蛍光材料として実施

例2(2)で作製したDCMを用いた場合(実施例9)、有機EL材料部の発光層として1、4ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン(PMSB)を用い、蛍光材料として実施例3(2)で作製したビリジンをういた場合(実施例10)の発光測定をそれぞれ行った。

測定は実施例6と同じであり、有機EL材料部の作製の方法は、実施例1(1)のPESBの場合と同様である。但し、PMSBの場合ボート温度を230～240℃に設定し蒸着を行った。

結果を以下の表に示す。

	波長変換前	波長変換後
実施例8	Blue Green 150 cd/m ²	Green 120 cd/m ²
実施例9	Blue Green 150 cd/m ²	Yellow Green 70 cd/m ²
実施例10	Blue Green 150 cd/m ²	White 60 cd/m ²

実施例11、12及び13

有機EL材料部を発光層として、トランス-4,4'-ジフェニルスチレン(DPS)を用い、螢

- 53 -

- 628 -

- 54 -

特開平 3-152897(15)

発光材料として実施例1(2)で作製したクマリン153を用いた場合(実施例11)、有機EL材料部を発光層として、トランス-4,4'-ジフェニルスチルベン(DPS)を用い、蛍光材料として実施例2(2)で作製したDCMを用いた場合(実施例12)、有機EL材料部を発光層として、トランス-4,4'-ジフェニルスチルベン(DPS)を用い、蛍光材料として実施例3(2)で作製したビリジンを1を用いた場合(実施例13)の発光高度をそれぞれ行った。

測定条件は実施例5と同様であり、有機EL材料部の作製は、ポート温度が205~210℃であること以外は実施例1(1)と同様であった。

結果を次に示す。

	波長変換前		波長変換後	
実施例11	Blue	200cd/m ²	Green	160cd/m ²
実施例12	Blue	200cd/m ²	Yellow Green	90cd/m ²
実施例13	Blue	200cd/m ²	White	90cd/m ²

- 55 -

できあがったPMMA分散膜の厚さは100μm程度であった。

これを2枚重ねることにより膜厚200μmのロードミン6G/PMMA分散膜を作製した。

(4) EL素子の製造

(1)で作製したDTVBを発光層とするEL素子は上述したように15V印加時、210cd/m²の青色発光を得た。発光色のCIE色度座標はx=0.15, y=0.20でBlue Greenであった。

次に(2)で作製したビリジン1分散膜と(3)で作製したロードミン6G分散膜をEL素子のITO透明電極側に置き重ねて、これら二つの分散膜を通して15V印加時の発光を観測した。明所可視赤色の発光であった。この時のCIE座標はx=0.62, y=0.37で色度的にはReddish Orangeであった。

ビリジン1のみの場合と比較し、より赤色化した。

以上のように発光材料は単一の有機色素ばかりでなく複数個用いても、その組み合わせより変換

- 51 -

実施例14

(1) 有機EL材料部の製造

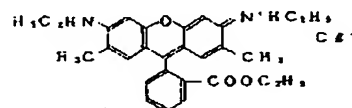
実施例5と同様にして製造した。

(2) 波長変換蛍光材料1の製造

実施例5と同様な方法でさらに厚いビリジン1のPMMA分散膜を作製した。8枚重ねることにより、膜厚が600μm程度のビリジン1/PMMA分散膜を作製した。

(3) 波長変換蛍光材料2の製造

(ロードミン6G)



上記の構造のロードミン6G 6mgとPMMA 1.2gを11gのジクロロメタンに溶解し、実施例1(2)と同様キャスト法によりロードミン6G/PMMA分散膜を作製した。ロードミン6Gの分散度は 1.2×10^{-2} モル/lとした。

- 56 -

光の選択性が向上することがわかった。

実施例15

(1) 有機EL材料部の製造

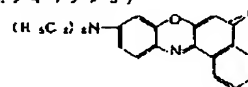
実施例1と同様な方法により、4ビス(2-フェニル-2-プロピルビニル)ベンゼン(PTVB)を発光層、TPDAを正孔注入層とする後層型EL素子部を作製した。PTVB発光時のポート温度が200℃であった以外は実施例1と同様に作製した。

できあがったEL素子部の発光は青色でピーク波長が485nmであった。

両電極間に20V印加すると90mA/cdの電流が流れ、発光強度500cd/m²を得た。

(2) 波長変換蛍光材料部の製造

(フェノキサゾン9)



上記の如き構造のフェノキサゾン9を4mgとPMMA 1.2gをジクロロメタン11gに溶解し、

- 58 -

-629-

特開平 3-152897(16)

実施例 1(2)と同様キャスト法によりフェノキサゾン 9 P M M A 分散膜を作製した。フェノキサゾン 9 の分散濃度は、 1.3×10^{-2} モル/ℓであった。

できあがった P M M A 分散膜の厚さは、 $80 \mu\text{m}$ 程度であった。

これを 3 枚重ねることにより膜厚 $240 \mu\text{m}$ のフェノキサゾン 9 P M M A 分散膜を作製した。

(3) E L 素子の発光測定

(1)で作製した P T V B を発光層とする E L 素子の発光色は C I E 色度座標は $x=0.15$ 、 $y=0.25$ で色度的には Greenish Blue であった。

これに(2)で作製したフェノキサゾン分散膜と実施例 3 の(2)の要領で作製したピリジン 1 の P M M A 分散膜(膜厚 $240 \mu\text{m}$)を I T O 透明電極に置き重ねて、これら二つの分散膜を通して 15 V 印加時の発光を観測した。明暗所可視赤色の発光を得た。

この時の C I E 色度座標は $x=0.60$ 、 $y=0.31$ で色度的に赤であった。

このようにフェノキサゾン、ピリジンという二つの発光材料を用いることにより、色度的に Greenish Blue の光が E L してはなかなか得にくい赤色に容易に変換することができた。

実施例 16

(1) 有機 E L 材料部の製造

実施例 15(1)と同様にして製造した。

(2) 波長変換蛍光材料部の製造

実施例 15(2)と同様にして製造した。

(3) E L 素子の発光測定

(1)で作製した P T V B を発光層とする E L 素子の発光色は C I E 色度座標は $x=0.15$ 、 $y=0.25$ で色度的には Greenish Blue であった。

これに(2)で作製したフェノキサゾン分散膜とさらにカラーフィルター Y 52 (ROYA 製)を I T O 透明電極に置き重ねて、これらを透して 15 V 印加時の発光を観測した。明暗所可視赤色の発光を得た。

この時の C I E 色度座標は $x=0.62$ 、 $y=0.33$ で色度的に赤であった。

- 59 -

- 60 -

このようにフェノキサゾン発光材料とカラーフィルターの組合せにより、色度的に Greenish Blue の光が E L してはなかなか得にくい赤色光に容易に変換することができた。

(発明の効果)

以上のように、本発明の E L 素子は変換光の波長範囲が広く、有機 E L 素子と蛍光材料の組み合わせにより、青、緑、赤の三原色が表現可能である。したがって、フルカラー表示が可能である。

さらに蛍光材料部の膜厚、蛍光材料の分散濃度等を变化させることにより E L 透過光と蛍光が混合され、白色の表現も可能であり、白色発光素子としても利用できる。

また、E L 素子の蛍光材料部を容易に交換可能な積層型とすることができ、蛍光材料部を交換することにより発光波長を容易に変化させる事が可能である。

したがって、本発明の E L 素子は種々の表示材料として幅広く利用することができる。

- 61 -

- 630 -

特開平3-152897

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成8年(1996)12月13日

【公開番号】特開平3-152897
 【公開日】平成3年(1991)6月28日
 【年通号数】公開特許公報3-1529
 【出願番号】特願平1-28907
 【国際特許分類第6版】

H05B 33/14

C09K 11/06

【F1】

H05B 33/14 6929-3K

C09K 11/06 Z 9280-4H

手 続 補 正 書

平成7年10月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の要旨

平成1年特許第289907号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光興産株式会社

3. 代理人

居所 東京都港区虎の門1丁目1番2号仲谷町アネックス4階

氏名 (7813) 弁護士 大杉 徹

電話 (3459) 1291番

4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の要約の欄に於ける記述

5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を、別紙1のとおり補正する。

(2) 明細書第2頁第15行目、第4頁第18行目において、
 「青色」との記載を、「青緑色」の記載に補正する。

(3) 明細書第7頁第18行目において、
 「紫外～青色」との記載を、「青色～青緑色」の記載に補正する。

以 上

【別紙1】

2. 特許請求の範囲

(1) 青色発光あるいは青緑色発光をする有機エレクトロルミネッセンス材料部及び該エレクトロルミネッセンス材料の発光を吸収し青緑色から赤色までの可視光の発光を発光する蛍光材料部を有するエレクトロルミネッセンス素子。

(2) 蛍光材料部の蛍光の波長が材料からなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(3) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び蛍光材料部を積層してなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

(4) 有機エレクトロルミネッセンス材料部及び蛍光材料部を積層してなる請求項1のエレクトロルミネッセンス素子。

-補 1-